



TITLE:

PbI<sub>2</sub>超薄膜の吸収スペクトル(化学結合と電子構造,低次元性無機化合物の相転移と化学結合,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

後藤, 武生

---

CITATION:

後藤, 武生. PbI<sub>2</sub>超薄膜の吸収スペクトル(化学結合と電子構造,低次元性無機化合物の相転移と化学結合,科研費研究会報告). 物性研究 1984, 42(3): 32-33

ISSUE DATE:

1984-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91347>

RIGHT:

## PbI<sub>2</sub> 超薄膜の吸収スペクトル

東北大学理学部物理学科  
後藤武生

### §1. はじめに

励起子の半径程度に薄い膜による吸収スペクトルは2次元励起子形成の可能性、空間的制約による運動量の増加、最近話題となっている量子井戸との関係等において興味深い。ここでは、PbI<sub>2</sub> の非常に薄い蒸着薄膜を使って測定した励起子吸収スペクトルについて報告する。

PbI<sub>2</sub> は直接遷移型励起子をもつ、よく知られたイオン性半導体である。I. Ch. Schlüter と M. Schlüter<sup>1)</sup> によるバンド計算は、価電子帯の上部がPbのs型電子、伝導帯の下部がPbのp型電子であることを示す。これらの電子で構成される励起子は直接遷移により作られ、大きな吸収係数をもつ吸収帯が2.5 eV附近に現われる。励起子の結合エネルギーや半径については測定者により異なり、特に $n=1$ 励起子のエネルギー値はWannier系列から大きくずれているという報告もある。

### §2. 実験方法

$5 \times 10^{-8}$  Torrの高真空中でガラス基板上にPbI<sub>2</sub>を蒸着し、低温で吸収スペクトルが測定できるような装置を組立てた。1層程度の非常に薄い膜でも吸収が測定できるように、図1のような台形をしたプリズムに右上部から45°の角度で平行光線を入射させ、プリズムの下部に蒸着したPbI<sub>2</sub>膜で12回(図1では6回)全反射させることにより透過光強度を測定した。膜は120℃に保ったガラスプリズムの底面に約0.2 Å/秒の速度でゆっくり蒸着して作製した。その後、25℃/時間の割合で室温にし、そのまま液体窒素により伝導法で90Kまで冷却して上述の方法で透過光強度( $R$ )を測定した。 $-\log R$ はs偏光波の場合、膜の厚さと吸収係数にほぼ比例するので $-\log R$ を入射光のエネルギーの関数としてプロットした。膜の厚さは水晶振動子を用いて測定した。

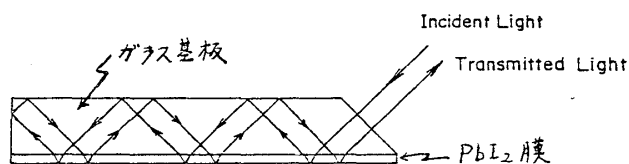


図1: 多重全反射を利用した薄膜吸収測定法

### §3. 実験結果と考察

種々の厚さの蒸着膜の吸収スペクトルをs偏光で測定した結果を図2に示す。厚さ1.8 Åの膜の吸収は測定領域で全く現われなかったため図に表示されていない。PbI<sub>2</sub>の1層の厚さは7 Åなので1.8 Åの膜ではPbI<sub>2</sub>分子が互に孤立しているため、結晶中の電子遷移が起こらなかったものと思われる。3.5 Åの膜では矢印で示した21.1 Kcm<sup>-1</sup>の吸収帯と21.75 Kcm<sup>-1</sup>

のステップが観測される。ステップより高エネルギー側では平らな部分がみられ、 $23\text{ kcm}^{-1}$  以上で再び吸収の増加が起こる。膜厚が増加すると  $21.1\text{ kcm}^{-1}$  の吸収帯はそのエネルギー位置を保ったまま 7Å (1層) の膜のときまで成長するがその後は成長がとまる。一方、それより低エネルギー側の肩は膜厚とともに成長し 21Å の膜では主要なピークとなる。以上 2 つの吸収帯のピークエネルギーを膜厚の関数として図3に示す。黒丸は薄い膜のときにみられる  $21.1\text{ kcm}^{-1}$  の吸収帯でそのエネルギーは膜厚に依らない。以上の結果からこの吸収帯は1層の中に形成された疑2次元励起子の吸収帯であると思われる。又  $21.75\text{ kcm}^{-1}$  のステップとそれより高エネルギー側の平らな部分は、薄い膜のときにのみ現われるので、1層の中で起こるバンド間遷移に起因すると考えられる。薄い膜での伝導電子の状態密度は R. Fivaz<sup>2)</sup> によって計算されており、その結果と類似している。 $21.1\text{ kcm}^{-1}$  の吸収帯と  $21.75\text{ kcm}^{-1}$  のステップとのエネルギー差  $650\text{ cm}^{-1}$  は1層内でできる励起子の結合エネルギーと考えられる。一方 Shinozuka と Matsuura<sup>3)</sup> によって計算された量子井戸中の Wannier 励起子の結合エネルギーは励起子半径を 14Å (Gähwiler と Harbeke<sup>4)</sup> の値) とすると  $26R$  ( $R$  は 3次元励起子の結合エネルギー) となる。 $R$  として Gähwiler と Harbeke の値  $480\text{ cm}^{-1}$  を採用すると  $1250\text{ cm}^{-1}$  となり測定値  $650\text{ cm}^{-1}$  とは一致しない。この不一致は PbI<sub>2</sub> の場合、Wannier 励起子とは異なる励起子が発生していることによるのかも知れない。又低エネルギーの吸収帯は膜厚と共に更に低エネルギー側に移動している。これは次第に 3次元励起子に変化していることを意味していると思われる。この現象は結合エネルギーが 3次元になるにつれて減少することと合わないのでバンドギャップの減少がそれ以上に大きいのではないかと思われる。

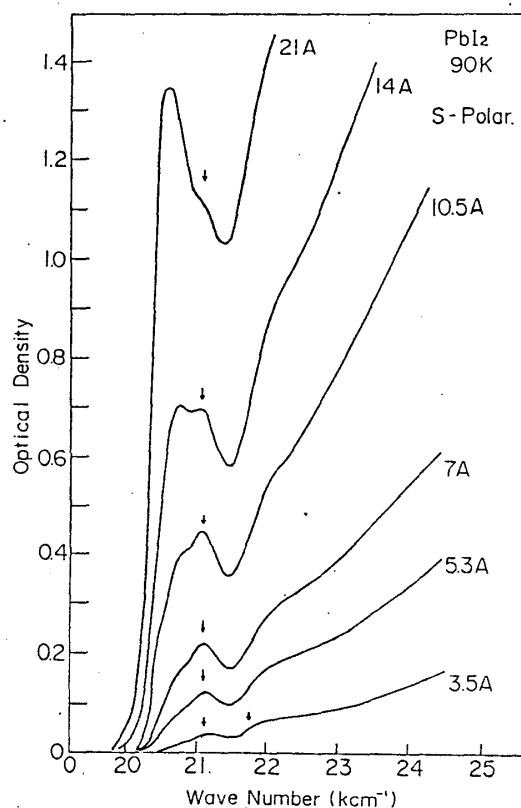


図2. 種々の厚さの膜の 90 K における S 偏光吸収スペクトル

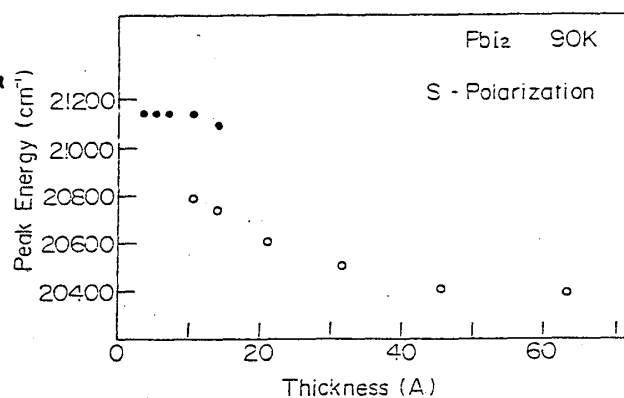


図3. 励起子吸収帯エネルギーの膜厚依存性

- 1) I. Ch. Schlüter and M. Schlüter, Phys. Rev. B 15, 1657 (1974).
- 2) R. Fivaz, J. Phys. Chem. Solids 28, 839 (1967).
- 3) Y. Shinozuka and M. Matsuura, Phys. Rev. B 28, 4878 (1983).
- 4) Ch. Gähwiler and G. Harbeke, Phys. Rev. 185, 1141 (1969).